EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES
JUIN—JUILLET 1915

Über gewisse Mängel in der Begründung des Entropiesatzes sowie der Boltzmann'schen Grundgleichung in der kinetischen Gastheorie

von

M. Smoluchowski



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITE
1915

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR

S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE:

Vacat.

VICE-PROTECTEUR:

Vacat.

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

a) Classe de Philologie,

b) Classe d'Histoire et de Philosophie,

c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie le «Bulletin International» qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. Le Bulletin publié par les Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie réunies, est consacré aux travaux de ces Classes. Le Bulletin publié par la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles paraît en deux séries. La première est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. **Ladislas Kulczyński,**
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

30 listopada 1915.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1915. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE:
Vacat.

Czł. M. Smoluchowski przedstawia pracę własną p. t.: *O pewnej wadliwości w udowodnieniu zasady entropii oraz zasadniczego równania Boltzmanna w teoryi kinetycznej gazów.*

Zjawiska t. zw. fluktuacyi termodynamicznych, zbadane teoretycznie przez autora oraz Einsteina, a doświadczalnie stwierdzone przez prace Svedberga, Einsteina oraz ich współpracowników, dowodzą pewnej wadliwości przyjętego systemu termodynamiki, i wybitni autorowie (Ostwald, Richarz, Svedberg i i.) sądzili nawet, że zmuszają one nas do zupełnego porzucenia t. zw. drugiej zasady.

Wbrew tym zapatrywaniom autor w dwóch dawniejszych pracach wykazał, że wprawdzie zasada entropii w formie zwykle przyjętej (»entropia systemu izolowanego nie może wzrastać«) jest nieścisła, że jednak ważnem pozostaje twierdzenie, że zbudowanie »perpetuum mobile drugiego rodzaju« jest niemożliwe. Zwykle uważa się zasadę entropii za równoważną z tem twierdzeniem, ponadto wiadomo, że Boltzmann usiłował dowieść jej na podstawie poglądów teoryi kinetycznej (t. zw. »H-Theorem«). Wyłania się zatem pytanie, jakie wady tkwią z jednej strony w zwykle przyjętym sposobie wyprowadzenia zasady entropii z zasady niemożliwości perpetuum mobile, a z drugiej strony w wywodzie zasadniczego równania, które Boltzmann uważa za fundament teoryi kinetycznej gazów.

Autor wykazuje, że wady te sprowadzić się dają do pominięcia zjawisk fluktuacyi; w termodynamice występują one w postaci założenia deterministycznego, przyjmującego, że przebieg zjawiska jest ściśle określony przez podanie pewnych makroskopijnych parametrów, w teoryi kinetycznej zaś ujawniają się one w matematycznej formie owego równania, nie uwzględniającej wcale nierówności rozkładu drobin. Autor dowodzi, że równanie Boltzmanna ważne jest tylko dla przeciętnego stanu zbiorowiska analogicznych systemów gazowych, ale że byłoby błędnem stosować je, jak to zawsze się czyni, do stanu pewnego indywidualnego systemu gazowego.

sous la direction de M. **Ladislas Kulczyński,**
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

30 listopada 1915.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1915. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.



EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES
JUIN — JUILLET 1915

Über gewisse Mängel in der Begründung des Entropiesatzes sowie der Boltzmann'schen Grundgleichung in der kinetischen Gastheorie

von

M. Smoluchowski





CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1915

O pewnych wadliwościach w udowodnieniu zasady entropii oraz zasadniczego równania Boltzmanna w teoryi kinetycznej. — Über gewisse Mängel in der Begründung des Entropiesatzes sowie der Boltzmann'schen Grundgleichung in der kinetischen Gastheorie.

Mémoire

de M. ***M. SMOLUCHOWSKI*** m. c.,

présenté dans la séance du 19 Juillet 1915.

Bei Untersuchungen über den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie erscheint es wünschenswert, zwei oft als gleichwertig angesehene Formen desselben klar auseinanderzuhalten: den Satz von der Unmöglichkeit des „Perpetuum mobile zweiter Art“ und den eigentlichen Entropiesatz. Mit letzterem Namen bezeichnet man meistens den Satz: „Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann niemals abnehmen“, mit welchem verschiedene andere wohlbekannte Formulierungen im allgemeinen äquivalent sind, wie: „Wärme kann nicht von selbst von niedrigerer zu höherer Temperatur übergehen“ oder: „Es ist unmöglich, eine thermische Maschine mit Hilfe einer einzigen Wärmequelle zu betreiben“ oder: „Es kann keine Vorrichtung[1]) geben, welche nichts weiter bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs“.

Die Theorie der sogen. „molekularen Schwankungserscheinungen“ führt bekanntlich zu dem Schlusse, daß der Entropiesatz — in dem eben dargelegten Sinne — nicht exakt richtig ist, und die zahl-

[1]) Vergl. z. B. M. Planck, Vorles. ü. Thermodyn. S. 86, H. Poincaré, Thermodynamique S. 120. Planck fügt, abweichend von anderen Autoren, die Einschränkung hinzu: „periodisch funktionierende“, womit aber wohl keine eigentliche Periodizität im mathematischen Sinne gemeint ist, da dann der Satz für die Bedürfnisse der Thermodynamik zu eng gefaßt wäre; allerdings würde er dann auch von unserem Standpunkt aus streng richtig sein.

reichen, betreffs jener Phänomene in den letzten Jahren angestellten experimentellen Arbeiten haben diesen Schluß vollauf bestätigt; bei mikroskopischen Untersuchungen von Suspensionen, kolloidalen Lösungen u. dergl. stößt man fortwährend auf Erscheinungen, welche jener kategorischen Fassung des Entropiesatzes widersprechen. Wie Perrin's Versuche beweisen, wird beispielsweise ein einzelnes, in einer spezifisch leichteren Flüssigkeit suspendiertes Teilchen durchaus nicht fortwährend zu Boden sinken, sondern es wird nach dem Auftreffen auf die untere Gefäßwand wieder von selbst (auf Kosten der Umgebungswärme) emporsteigen und wird sich unter Ausführung Brown'scher Molekularbewegungen derartig auf- und abbewegen, daß die Häufigkeit verschiedener Höhenlagen einem der Exponentialformel der Aerostatik analogen Ausdruck entsprechen wird Ähnliches bezieht sich auf die Orientierung magnetisierbarer Teilchen in einem Magnetfelde, die zufälligen Runzelungen einer kapillaren Flüssigkeitsoberfläche, die automatisch eintretenden Dichte- und Konzentrationsschwankungen in Gasen, Lösungen u. dergl. [1]). Meist handelt es sich dabei nur um sehr geringfügige Arbeitsbeträge, aber es ist kein Grund vorhanden, warum sie nicht unter Umständen jeden beliebigen Betrag erreichen könnten.

Während nun mehrere hervorragende Forscher die Existenz solcher Schwankungen als vollständige Widerlegung des II. Hauptsatzes ansahen und meinten, daß hiedurch die Konstruktion eines Perpetuum mobile ermöglicht werde, habe ich die Ansicht vertreten, daß der Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art noch immer zu Recht besteht, wenn man darunter eine automatische, dauernd (oder in regelmäßiger Weise) Arbeit liefernde Vorrichtung versteht [2]). Genauer gesagt: es lassen sich leicht automatische Vorrichtungen angeben, welche (zufälligerweise) hin und wieder einen Arbeitsbetrag auf Kosten der Umgebungswärme liefern würden, doch kann ein solcher Prozeß nicht regelmäßig vor

[1]) Vergl. die zusammenfassenden Darstellungen: M. Smoluchowski, Prace mat. fiz., **25**, 187, 1914; Phys. Zeitschr., **13**, 1069, 1912; Th. Svedberg, Jahrb. d. Radioakt., **10**, 467, 1913; J. Perrin, Die Atome, Steinkopf, Leipzig, 1914.

[2]) Vergl. G. Lippmann, Rapp. Congr. Int. Phys. Paris 1900 I, S. 546; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 451, 1907; W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., **57**, 383, 1906; F. Richarz, Sitzgsber. Naturw. Ges. Marburg 1907, S. 188; M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **13**, 1078, 1912; Vorträge ü. d. kinet. Theorie d. Materie, Teubner 1914, S. 117.

sich gehen, und die pro Zeiteinheit entfallende, durchschnittliche Arbeitsleistung sinkt für unendlich lange Zeitdauer zu Null hinab: $\lim_{t=\infty} \frac{A}{t} = 0.$

Diese Behauptung wird durch die Darlegungen der statistischen Mechanik begründet; auch kann man, wie ich a. a. O. gezeigt habe, ohne Rechnung verstehen, wieso die Konstruktion eines Perpetuum mobile gerade durch die Allgemeinheit und Zufälligkeit der Schwankungen vereitelt wird.

Nun wird aber einerseits der Entropiesatz in der Thermodynamik allgemein als exaktes Äquivalent des Satzes vom ausgeschlossenen „Perpetuum mobile zweiter Art“ angesehen, andererseits wird er bekanntlich auch auf ganz anderer Grundlage in der kinetischen Gastheorie mittels des Boltzmann'schen H-Theorems bewiesen.

Daher möchte ich im nachfolgenden einige Ergänzungen zu meinen früheren diesbezüglichen Ausführungen geben, um an der Hand unserer jetzigen Erfahrungen etwas eingehender die Mängel zu erörtern, welche jenen zwei Ableitungen des Entropiesatzes anhaften, und gewisse, großenteils schon von anderen Autoren geäußerte kritische Bemerkungen in etwas nachdrücklichere und anschaulichere Form zu fassen.

Was den ersten der beiden in Betracht zu ziehenden Gesichtspunkte anbelangt, so erledigt sich die Sache in sehr einfacher Weise. Wir erhalten zwar den Satz von der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile aufrecht, aber es ist klar, daß man daraus noch nichts bezüglich der in endlichen Zeiträumen ablaufenden Prozesse schließen kann, wenn nicht noch gewisse weitere Voraussetzungen betreffs der Bedingungen eingeführt werden, von denen letztere abhängen. Tatsächlich laufen bei der Ableitung des Entropiesatzes eine Menge Annahmen mit unter, die man meist als selbstverständlich betrachtet und gar nicht eigens hervorzuheben pflegt.

Das Wesentlichste jedoch, das eigentliche „Punctum saliens“ der hier in Rede stehenden Frage, ist jedenfalls die Annahme, daß der Verlauf eines jeden physikalischen Prozesses durch die makroskopisch beobachtbaren Parameter des Systems (Druck, Temperatur, Konzentration u. dergl.) eindeutig definiert sei. Es wird somit die Existenz einer funktionellen Beziehung zwischen den physikalisch beobachtbaren Größen angenommen, und dies charakterisiert die Anschauungsweise der klassischen Physik, welche z. B. von Mach vertreten

wird und welche wir als physikalischen Determinismus bezeichnen können. Demzufolge würde es gewisse Parameterwerte geben, welche einem zeitlich unveränderlichen Gleichgewichtszustand entsprechen, während eine noch so kleine Abweichung von denselben einen einseitigen Ablauf des Prozesses, entweder im Sinne einer Arbeitsleistung oder einer Wärmeentwicklung nach sich zieht.

Diesem idealen Standpunkt der klassischen Thermodynamik steht die Anschauung der Molekulartheorie gegenüber, der zufolge jene Angaben nicht genügen, sondern die Festsetzung der verborgenen Mikro-Variabeln, d. i. der Anfangskoordinaten und Geschwindigkeiten sämtlicher Moleküle (beziehungsweise Atome, Elektronen, eventuell auch des Anfangszustandes des elektromagnetischen Feldes) erforderlich ist, um den Verlauf eines molekularen Prozesses für alle Zukunft eindeutig zu bestimmen. Einem und demselben beobachtbaren Zustand entspricht eine unendliche Mannigfaltigkeit von Mikrozuständen und entsprechenden zeitlichen Entwickelungsrichtungen, und da die zugrunde liegenden Mikroursachen mit unseren Hilfsmitteln nicht wahrnehmbar sind, nimmt das physikalische Geschehen teilweise den Charakter des Zufälligen an. Der durchschnittliche Verlauf entspricht den thermodynamischen Gesetzen, aber ein jedes individuelle System wird gewisse, mitunter sehr erhebliche Abweichungen aufweisen, die eben als zufällige Schwankungen bezeichnet werden.

Dieses indeterministische Moment ist wohl der für den Philosophen wesentlichste, der Thermodynamik und überhaupt den Anschauungen der klassischen Physik diametral entgegensetzte [1]) Grundzug der modernen Molekularkinetik, gegenüber welchem alle Spezialfragen über mechanische oder elektrische Naturerklärung u. s. w. von relativ untergeordneter Bedeutung sind. Die von Helmholtz entwickelte Theorie der zyklischen Bewegungen fällt demgemäß noch ganz in das Gebiet der klassischen Physik, da die verborgenen Bewegungen dabei nur zur Versinnlichung von Kraftwirkungen dienen, die sich in deterministischer Weise als Funktionen beobachtbarer Parameter darstellen lassen, und da den zyklischen Koordinaten kein unmittelbarer Einfluß auf die beobachtbaren Erscheinungen

[1]) Allerdings wäre es denkbar, daß die Angabe des augenblicklichen mikroskopischen Zustandes eines Systems sich durch die Kenntnis der gesamten makroskopischen Vorgeschichte desselben ersetzen läßt und daß sich so ein Determinismus in erweitertem Sinne aufrecht erhalten ließe.

zukommt. Demgegenüber ist das Charakteristische der modernen Molekularkinetik, welches durch die experimentellen Forschungen über Brown'sche Molekularbewegung und die übrigen Schwankungserscheinungen so handgreiflich erwiesen worden ist, gerade in dem Zutagetreten des Zufalls in den beobachtbaren Phänomenen zu suchen.

In augenfälliger Weise tritt diese Rolle des Zufalls auch in den verschiedenartigen Erscheinungen labilen Gleichgewichts hervor, wie Auslösung von Übersättigung, Überhitzung, Bildung von Kristallisationskernen u. dgl. — möglicherweise ist auch das ganze Gebiet der turbulenten Flüssigkeitsbewegungen von diesem Standpunkt zu behandeln; da aber jene Phänomene, ebenso wie die radioaktiven Zerfallserscheinungen und Ähnliches, außerhalb des eigentlichen Anwendungsgebietes der Thermodynamik liegen, ist hier der Widerspruch mit den klassischen Anschauungen nicht so auffallend wie bei den auf das thermodynamische Gleichgewicht bezüglichen Schwankungserscheinungen.

Wird nun einmal auf Grund jener Tatsachen zugegeben, daß es physikalische Prozesse gibt, deren Verlauf nicht eindeutig durch die „makroskopischen" Parameter bestimmt wird, welche die Thermodynamik als allein maßgebend ansieht, sondern daß noch unbekannte verborgene Einflüsse wesentlich mitspielen, so ist leicht ersichtlich, daß der Begriff der thermodynamischen Kreisprozesse gegenstandslos wird und daß die ganze Argumentation, mittels welcher man den Entropiesatz aus dem Satz vom ausgeschlossenen Perpetuum mobile abzuleiten pflegt, ihren Halt verliert. Der Entropiesatz wird so seines kategorischen dogmatischen Charakters entkleidet; er gilt, ebenso wie sämtliche auf ihn gestützten mathematischen Folgerungen für individuelle Systeme nur angenähert, nämlich insofern als man den Einfluß der zufälligen Schwankungen ignorieren darf.

Wenden wir uns nun zum Boltzmann'schen H-Theorem, so ist auch hier derselbe Einwand in veränderter Form zu erheben. Es haben namentlich Burbury und P. u. T. Ehrenfest[1]) auf das Hypothetische in dem „Stoßzahlansatz" hingewiesen, auf welchem die Ableitung des H-Theorems sowie jener allgemeinen Boltzmann'schen Grundgleichung basiert, die sowohl der älteren Gas-

[1]) Betreffs Literaturangaben verweisen wir auf den Artikel von P. u. T. Ehrenfest in der Enzyklopädie d. math. Wiss., IV. 2, II.

theorie wie auch den neueren Hilbert'schen Untersuchungen zugrunde liegt.

Jene Gleichung lautet bekanntlich im Falle der Abwesenheit äußerer Kräfte:

$$(1)\quad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} = \int (f' f_1' - f f_1)\, g\, b\, db\, d\varepsilon\, dw_1\,,$$

und zwar bedeutet $f\,dv\,dw$ die Anzahl von Molekülen, welche zur Zeit t in dem Volumelement dv enthalten sind und die Geschwindigkeitskomponenten $\xi \ldots \xi + d\xi$, $\eta \ldots \eta + d\eta$, $\zeta \ldots \zeta + d\zeta$ besitzen; es ist also im allgemeinen als Funktion der sieben Variabeln x, y, z. ξ, η, ζ, t anzusehen und wird im Falle eines stationären Zustandes meist in der Form

$$(2)\quad f\,dv\,dw = n \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3}\, e^{-\alpha v^2} [1 + a_1 \xi + a_2 \eta + a_3 \zeta + b_1 \xi^2 + \ldots]\, dw$$

angenommmen, wobei n die Gesamtzahl der in dv befindlichen Moleküle bedeutet.

Klarer tritt die Bedeutung jener Gleichung hervor, wenn man sie in der verallgemeinerten, auf einen Raum von beliebiger Gestalt bezogenen Form darstellt:

$$(3)\quad \frac{\partial}{\partial t} \int f\, dv + \int f(\mathfrak{v}N)\, dS = \int (F' - F)\, dv,$$

in welcher $(\mathfrak{v}N)$ die zum Oberflächenelement dS normale, von innen nach außen gerichtete Komponente der Molekulargeschwindigkeit, F' und F eine Abkürzung für die beiden Bestandteile des Integrals der Gleichung (1) bezeichnet.

Diese Gleichung drückt also die Tatsache aus, daß die Zunahme der Zahl von Molekülen einer bestimmten Bewegungsart innerhalb eines gegebenen Volums teilweise davon herrühren kann, daß mehr Moleküle durch die Begrenzungsfläche ein- als austreten (das Oberflächenintegral), teilweise davon, daß infolge der mit den Zusammenstößen verbundenen Geschwindigkeitsänderungen mehr Moleküle in die betreffende Geschwindigkeitskategorie eingeteilt als aus derselben ausgeschieden werden (das Raumintegral auf der rechten Seite).

In der Gastheorie wird f als stetige Funktion der Zeit und der Lage angesehen, indem man annimmt, daß die auf jedes Volumelement dv und Geschwindigkeitselement dw entfallende Molekülzahl unermeßlich groß ist, und diese anscheinend bedeutungslose Ungenauigkeit ist wohl die eigentliche Quelle aller mit dem H-Theorem zusammenhängenden Streitfragen.

Dürfte man nämlich jene Zahl als unendlich annehmen, so müßte man wohl auch die strenge Gültigkeit jener Gleichung zugestehen, da dann die Schwankungen verschwinden würden. In Wirklichkeit ändern sich aber die Molekülzahlen in diskontinuierlicher Weise, und ist (3) eigentlich durch eine Differenzengleichung zu ersetzen:

$$\Delta(\Sigma f\, dv) + \Delta t\,(S_1 - S_2) = \Delta t\, \Sigma\,(F' - F)\, dv, \tag{4}$$

in welcher S_1 und S_2 die Bestandteile des Oberflächenintegrals in (3) bedeutet, welche den ein- und austretenden Molekülen entsprechen. In einer solchen (auf ein individuelles System bezogenen) Gleichung dürfen offenbar die Δt, ebenso wie dv, dw, nicht unendlich klein gemacht werden[1]), und damit entfallen manche falsche Folgerungen, die an die Form (1) geknüpft worden sind.

Auch in der Form (4) ist jedoch die Gleichung für individuelle Systeme nicht genau richtig, und zwar wegen der Schwankungen, welche mit der Diskontinuität der f in ursächlichem Zusammenhang stehen. Was vor allem den viel besprochenen „Stoßzahlansatz" anbetrifft, der in den Gliedern F', F zum Ausdruck kommt, so hat schon seinerzeit die Diskussion zwischen Boltzmann und Burbury klargemacht, daß er die Annahme einer eigenen Hypothese voraussetzt, welche meist als „Hypothese der molekularen Unordnung" bezeichnet wird. Zufolge dieser gibt der Stoßzahlansatz zwar nicht die wirkliche, sondern die wahrscheinliche Stoßzahl an, aber die wirkliche ist von jener jederzeit nur außerordentlich wenig verschieden.

Den ersten Teil dieser Behauptung hat namentlich Jeans — unter der Voraussetzung eines verdünnten Gases, welche auch hier

[1]) Analoge Einschränkungen gelten allerdings für jede Art statistischer Darstellungsweise mittels kontinuierlicher Funktionen; hier aber ist die Sache aus weiter unten zu besprechenden Gründen besonders bedenklich.

stillschweigend angenommen werden soll — ausführlich begründet. Was aber den voraussichtlichen Grad der Abweichung anbelangt, so hängt derselbe ganz von den näheren Umständen, insbesondere von der Größe der Volum- und Zeitelemente ab, auf welche man jene Gleichung anwendet. Diesbezüglich wollen wir Folgendes bemerken. Wie P. u. T. Ehrenfest sich treffend ausdrücken, ist die wirkliche Zahl der Zusammenstöße eines der f Moleküle mit den f_1 Molekülen durch die Anzahl der in Raume $g\, b\, db\, d\varepsilon\, \Delta t$ „bereitstehenden" Moleküle der letzteren Art gegeben.

Nun wissen wir aber [1]), daß, selbst wenn systematische Abweichungen ausgeschlossen sind, die räumliche Anordnung der Moleküle im allgemeinen ungleichförmig ist, so daß die mittlere Dichteschwankung gleich ist der Wurzel aus der Molekülzahl. In analoger Weise muß also die wirkliche Stoßzahl um den durchschnittlichen Wert: $\nu = \Delta t\, dw\, \Sigma F dv$ umherschwanken, so daß die mittlere Schwankung $\sqrt{\nu}$ betragen wird. Letzteres gilt übrigens nur für den Fall, wenn es sich um Zahlen $\sqrt{\nu}$ handelt, welche geringfügig sind im Vergleich zu der Gesamtzahl der $f\, dv\, dw$ Moleküle; sonst kompliziert sich die Sache dadurch, daß jene Abweichungen auf die Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten zurückwirken. Ähnliches gilt von dem Gliede F' und ebenso auch von den S-Gliedern [2]). Daß die letzteren Schwankungen ausführen müssen, ist leicht einzusehen; man bedenke nur, daß im Oberflächenintegral für S die mathematisch gar nicht definierbaren Werte von f einzusetzen wären, welche diese Funktion in Punkten der Oberfläche annimmt, und daß der Ersatz derselben durch die für Volumelemente gültigen f-Werte zufällige unregelmäßige Abweichungen bedingen muß.

Die Gesamtänderung der Anzahl von Molekülen einer bestimmten Kategorie setzt sich also aus vier paarweise zusammengehörigen Bestandteilen zusammen, welche unabhängig voneinander unregelmäßige Schwankungen ausführen; die denselben entsprechenden prozentuellen Fehler sind im allgemeinen desto größer, je kleiner dv,

[1]) M. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift. S. 626 (1904); R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 293, 434 (1914).

[2]) Für letztere wäre die $\sqrt{\nu}$ Formel nur unter gewissen weiteren Voraussetzungen betreffs der Größe der freien Weglänge gültig. Sie scheint mit der weiter unten angeführten Spezialformel (5) nicht vereinbar zu sein, doch ist dieser Widerspruch nur scheinbar, wie eine nähere Analyse des Diffusionsvorganges für den Grenzfall kurzer Zeiten dartut. (Vergl. M. Smoluchowski, Wien. Ber. **124**, 1915).

dw, Δt angenommen werden, dagegen wachsen die absoluten Fehlerbeträge mit Zunahme jener Größen. Diese Schwankungen sind dasjenige, was von den Gliedern der Differentialgleichung im Spezialfall thermodynamischen Gleichgewichtes allein übrig bleibt; daher sind die diesbezüglichen Schlüsse, die man unter Vernachlässigung derselben und unter Annahme $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ gewinnt, mit besonderer Vorsicht zu behandeln.

Ein Beispiel[1]), welches man als hierher gehörigen Spezialfall auffassen kann, habe ich unlängst einer eingehenden theoretischen Behandlung unterzogen, da sich hier die Möglichkeit bot, die betreffenden Formeln an Svedberg's Versuchen experimentell zu verifizieren, nämlich die zeitlichen Änderungen der Gesamtzahl von Emulsionsteilchen, welche sich in einem gegebenen, optisch abgegrenzten Volumen befinden. Eigentlich ist dasselbe mit der verallgemeinerten Boltzmann'schen Grundgleichung[2]) in Parallele zu stellen, welche sich auf ein Gemisch von zweierlei Molekülarten (Emulsionsteilchen und Moleküle des umgebenden Mediums) bezieht. Es ist insofern besonders einfach, als die verschiedenen Geschwindigkeitskategorien nicht unterschieden werden, also die Schwankung der Glieder F wegfällt, so daß sich die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt einer bestimmten Änderung der Teilchenzahl ($\Sigma\, f dv$) durch bloße Ermittelung der Schwankungen der Glieder S berechnen läßt. Unter anderem ergibt sich dabei die Größe der mittleren, in der Zeit t eintretenden Schwankung jener Anzahl:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{2\nu P}, \tag{5}$$

wo ν die normale Gesamtzahl der Teilchen, P einen mit Gestalt und Größe des Volums sowie mit der Länge der Zeit t und mit der Größe des Diffusionskoeffizienten der Teilchen zusammenhängenden Ausdruck bedeutet. Dies ist also ein einfacher Spezialfall, in welchem man die Divergenzen zwischen dem wirklichen und dem durch Boltzmann's Gleichung geforderten Verhalten theoretisch und experimentell bis ins Detail verfolgen kann.

Das bisher Gesagte dient nur zur näheren Erläuterung der Be-

[1]) M. Smoluchowski, Wien, Ber. 123, 2381, 1915.

[2]) Vergl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie, I, S. 114, 115.

hauptung, daß das Verhalten eines individuellen Gassystems durch die Grundgleichung (4) nicht in richtiger Weise beschrieben wird und daß es sich überhaupt auf Grund der Kenntnis der f-Verteilung nicht deterministisch voraussehen lasse. Darüber waren sich übrigens schon Boltzmann, Jeans u. a. klar, wenn sie auch meinten, daß die Abweichungen immer praktisch unmerklich klein bleiben müßten.

Nun wollen wir noch die Frage berühren, ob wenigstens das wahrscheinlichste (Boltzmann, Jeans) oder das durchschnittliche (Jeans) Verhalten eines Gassystems durch jene Gleichung exakt dargestellt wird. Um diesen Aussagen einen klaren Sinn beizulegen, ist es wohl physikalisch am treffendsten, wenn man sie auf eine Zeitgesamtheit bezieht, also auf eine unendliche Schar analoger Gassysteme, deren Anfangslagen in makroskopischer Hinsicht gleichwertig, in bezug auf die verborgenen Variabeln aber nach Maßgabe der Häufigkeit des Vorkommens während der Entwicklungsgeschichte des betreffenden Systems (innerhalb unendlich langer Zeiträume) verteilt sind. Daß nun jene Gleichung die wahrscheinlichste Veränderung der f-Werte tatsächlich richtig angibt, vorausgesetzt daß es sich um ein verdünntes Gas handelt, kann man wohl auf Grund der Jeans'schen Untersuchung[1]) als gesichert betrachten.

In dem oben erwähnten, explizite berechneten Spezialfall läßt sich aber nachweisen, daß die unter Berücksichtigung der Schwankungen ermittelte durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl eines gewissen Volums gleich ist

$$\overline{\Delta} = (\nu - n) P, \tag{6}$$

wo ν die normale, n die augenblicklich vorhandene Teilchenzahl bedeutet, und daß dies Resultat tatsächlich mit der gewöhnlichen — ohne Rücksicht auf Schwankungen entwickelten — Diffusionstheorie übereinstimmt, welche sich anderseits bekanntlich als spezielle Anwendung der Boltzmann'schen Grundgleichung darstellen läßt.

Hier entspricht diese Gleichung also auch dem durchschnittlichen Verhalten des Systems.

Es erscheint übrigens von vornherein recht plausibel, daß man die Schwankungen in den Molekülzahlen der Kategorien f und f'

[1]) G. H. Jeans, Dynamical theory of gases, 1904, § 62—66.

als voneinander unabhängig betrachten kann, falls die Elemente dv, dw genügend klein gewählt werden, und daß somit ihr Einfluß, wie auch der Einfluß der Anordnung im Stoßraum, bei der Durchschnittsbildung über analoge Glieder der Gleichungen (4) verschwindet, indem die Relationen gelten:

$$\overline{n} = \nu (1 + \overline{\delta}) = \nu; \qquad \overline{nn'} = \nu\nu' \, \overline{(1 + \delta)(1 + \delta')} = \nu\nu' .$$

Im Zusammenhang damit erscheint es mir bemerkenswert, daß sich ein analoges Resultat leicht nachweisen läßt, wenn es sich nicht um zwei gewisse Molekülkategorien, sondern um sämtliche Zusammenstöße der in einem gegebenen Raum enthaltenen Moleküle handelt. Um die Ungleichförmigkeit der Verteilung derselben zu berücksichtigen, zerteilen wir jenen Raum in genügend kleine, gleich große Volumteile, welchen die wirklichen Molekülzahlen n entsprechen mögen. Wäre nun die Zahl der Zusammenstöße in einem solchen Element proportional mit n^2, wie meist angenommen wird, so würde sich infolge der Relationen: $\overline{\delta} = 0$; $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$ ein Einfluß der Dichteschwankungen ergeben, im Sinne der Gleichung

$$\overline{n^2} = \nu^2 (1 + \overline{\delta^2}) = \nu^2 + \nu .$$

Nun ist aber klar, daß die Stoßzahl, genau genommen, nicht mit n^2 proportional ist, sondern mit $n(n - 1)$, da ja ein hervorgehobenes Molekül nicht mit sich selber, sondern nur mit den übrigen $(n - 1)$ Nachbarn kollidieren kann. Der Durchschnittswert von $n(n - 1)$ ist aber genau gleich ν^2, also ist die Behauptung als streng richtig erwiesen: daß die durchschnittliche Stoßzahl proportional ist mit dem Quadrat der durchschnittlichen Molekülzahl, wie es auch der Stoßzahlansatz verlangen würde.

Die Boltzmann'sche Grundgleichung für die Verteilungsfunktion f scheint also (für verdünnte Gase) streng richtig zu sein, wenn man sie als Mittel zur Bestimmung des durchschnittlichen Wertes jener Größe auffaßt. Im allgemeinen werden aber — ebenso wie bei den erwähnten Ungleichförmigkeiten der räumlichen Molekülverteilung — positive und negative Schwankungen von f gleich wahrscheinlich sein, und es wird der Durchschnittswert mit dem wahrscheinlich-

sten zusammenfallen, so daß hier beide Bezeichnungsweisen gleich berechtigt sind.

Unsere kritischen Bemerkungen gelten jedoch in verstärktem Maß von der verallgemeinerten Gleichung [1]), mittels welcher Boltzmann die Änderung eines Ausdruckes $\int \varphi(f) f \, dw$ berechnet, sowie von dem Boltzmann'schen H-Theorem, welches sich auf die zeitlichen Änderungen der Größe $H = \int f \log f \, dv$ bezieht.

Es ist offenbar unrichtig, das H-Theorem auf ein individuelles System anzuwenden. Selbst wenn es sich um ein abgeschlossenes, im Zustand thermodynamischen Gleichgewichtes befindliches System handelt, wird das dem Einfluß der Zusammenstöße entsprechende Glied im allgemeinen nicht Null sein, sondern es wird unregelmäßige Schwankungen ausführen und nach Maßgabe derselben wird sich die Funktion H mehr oder weniger weit vom Normalwert entfernen.

Aber wir gehen noch weiter und behaupten: das H-Theorem ist auch auf eine unendliche Schar von Systemen nur in dem Sinne anwendbar, daß es die wahrscheinlichste [2]), aber nicht die durchschnittliche Entropieänderung angibt. Es ist zwar der wahrscheinlichste oder normale Wert von f gleich dem Durchschnittswerte $\overline{f}$, aber das Mittel von $f \log f$ ist nicht gleich $\overline{f} \log \overline{f}$, sondern kleiner. Auch ohne Rechnung ist verständlich, daß die durchschnittliche Entropie in dem mit unaufhörlichen Schwankungen behafteten Zustand thermodynamischen Gleichgewichtes kleiner sein muß als der Normalwert, welcher der gleichförmigen Verteilung der Moleküle im Raume [3]) und dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetz entspricht und welcher aus dem H-Theorem als Endzustand resultieren würde, — und zwar eben deshalb, weil letzterer Wert ein Extrem bildet, das größer ist als bei irgend einer anderen Verteilung.

[1]) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, I. Bd. § 17.

[2]) Möglicherweise geht schon diese Behauptung zu weit; sicher ist der resultierende Endzustand der wahrscheinlichste, aber es wäre noch zu untersuchen, ob auch die Größe von $\frac{dH}{dt}$ die wahrscheinlichste ist. Daß die letztere (gegen Jeans' Behauptung, a. a. O. § 67) nicht dem durchschnittlichen Werte entspricht, ersieht man schon aus der Betrachtung des Endzustandes.

[3]) Darauf habe ich schon 1904 an einer anderen Stelle aufmerksam gemacht (Boltzmann-Festschrift, S. 629).

Dieses den überlieferten Vorstellungen so sehr widersprechende Verhalten der Entropie wird durch eine spezielle Schwankungserscheinung klar illustriert, nämlich durch die eingangs erwähnten Lageänderungen eines in einer Flüssigkeit befindlichen, sedimentierten Emulsionsteilchens. Ist die Dichte ϱ desselben größer als jene des umgebenden Mediums ϱ', so entspricht die niedrigste Lage, am Boden des Gefäßes, dem maximalen — oder eigentlich „extremen" — Wert der Entropie des aus Teilchen und Flüssigkeit bestehenden Systems.

Es ist auch wirklich die wahrscheinlichste, d. i. die durch größte Häufigkeit ausgezeichnete Lage, und doch ist es ganz unwahrscheinlich, daß das Teilchen in jener Lage dauernd verbleibe; wie die Versuche von Perrin, Ilijn, Westgren u. a. schließen lassen, wird dasselbe infolge der Schwankungen wieder automatisch ein Stück emporsteigen, wieder herabsinken u. s. w. und wird sich durchschnittlich innerhalb langer Zeiten in einer gewissen mittleren Entfernung vom Gefäßboden aufhalten, die durch die Formel

$$\bar{y} = \frac{3}{4} \frac{HT}{N} \frac{1}{a^3 \pi (\varrho - \varrho') g} \tag{7}$$

bestimmt ist, so daß der durchschnittliche Entropiewert um

$$S_m - \bar{S} = \frac{H}{N} \tag{8}$$

geringer ist als der theoretische extreme Normalwert. Im allgemeinen ist sonst die Sache noch insofern komplizierter, als auch die Geschwindigkeitsschwankungen mitspielen und dabei die willkürlichen Festsetzungen betreffs der Größe der Elemente $dv\, dw$ von wesentlicher Bedeutung sind, aber qualitativ gilt dasselbe wie in dem obigen Spezialfall.

Abschließend können wir also sagen: das H-Theorem bildet keinen Beweis des thermodynamischen Entropiesatzes; die irrigen, diesbezüglich verbreiteten Ansichten entstammen einer Verwechslung des wahrscheinlichsten mit dem wirklichen Verhalten oder, was auf dasselbe herauskommt, der irrigen Annahme, daß der Stoßzahlansatz jederzeit das aktuelle Verhalten genau richtig darstelle [1]).

[1]) Formuliert man die mit der Begründung des Stoßzahlansatzes zusammen-

In Wirklichkeit können drei Stadien unterschieden werden, falls der Anfangszustand des Systems durch einen anormal niedrigen Wert der Entropie charakterisiert ist: eine Zeitlang nimmt sie mit größter Wahrscheinlichkeit zu (Stadium *A*) — ungefähr so lange nämlich, bis sie sich dem stationären Durchschnittswerte nähert — dann folgt ein Stadium *B* annähernd stationären Zustandes, in welchem die Entropie unregelmäßige Schwankungen erfährt, aber nicht weit von dem (am häufigsten vorkommenden) Extremwert entfernt bleibt, mitunter müssen aber schließlich auch wieder Änderungen eintreten, die zum ursprünglichen Zustand zurückführen (Stadium *C*), so zwar daß die Entropie im Laufe unendlich langer Zeiten ebenso oft zu- wie abnimmt.

Dem Stadium *A* entspricht der thermodynamische Irreversibilitätsbegriff, dem Stadium *B* der Anwendungsbereich der üblichen Thermodynamik auf reversible Prozesse. Daß aber das Stadium *C* im allgemeinen nur bei mikroskopischen Untersuchungen zum Vorschein kommt und für die Bedürfnisse der Praxis meistens ignoriert werden darf, rührt daher, daß die durchschnittliche Länge der Wiederkehrszeit für makroskopische Verhältnisse im allgemeinen außerordentlich groß ist [1]).

Selbstverständlich soll die praktische Wertschätzung der Thermodynamik durch diese Ausführungen gar nicht berührt werden; sie richten sich nur gegen die in der Wissenschaft herrschende Tendenz zur Dogmatisierung und Idealisierung [2]) derselben als eines unumstößlichen Grundprinzipes. Interessant ist, daß auch die Anschauungen Boltzmann's, des Urhebers all dieser Ideen, eine gewisse Evolution durchgemacht haben, da er ursprünglich an den Clausius'schen Wärmetod glaubte (Popul. Schriften, S. 33 (1886)) sowie an die mechanische Notwendigkeit des Stoßzahlansatzes (Wien,

hängende Hypothese der molekularen (oder „elementaren") Unordnung in der ganz allgemeinen Art: daß auf einen unwahrscheinlicheren Zustand immer ein wahrscheinlicherer folgen müsse, so tritt deren logische Unzulässigkeit klar hervor, denn der Begriff der Wahrscheinlichkeit erfordert an und für sich schon das Auftreten von Ausnahmsfällen.

[1]) Dies habe ich in einer eigenen Studie näher ausgeführt, welche in den Wien. Ber. **124**, 1915 und in der Phys. ZS. **16**, 1915 erscheinen wird.

[2]) In letzterer Hinsicht — wenn auch vielleicht nicht in bezug auf das Wesen der Sache — stehen sie auch in einem gewissen Gegensatz zu dem Standpunkt, welchen Planck in seinen schönen Columbia-Vorlesungen vertrat. (Siehe auch H. Witte, Phys. Zeitschr. **11**, 1005, 1910).

Ber. **63**, 711, 1871; vgl. Ehrenfest a. a. O., S. 19), später aber, namentlich in der Diskussion mit Burbury und mit Zermelo, auch die Möglichkeit der negativen Änderungen der Entropie behauptete und den Stoßzahlansatz als Wahrscheinlichkeitssatz erkannte. Unsere Ausführungen sind nur eine konsequente Weiterentwickelung dieser Gedanken.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.
SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES.

DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

- **L. Natanson.** On the Scattering of Light . . . . Janv. 1914
- **T. Godlewski.** Radioactive Products and Colloids . . . . Janv. 1914
- **S. Opolski, A. Weinbaum.** Bromierung des Phenylacetnitryls . . Janv. 1914
- **S. Zaremba.** La formation des jets de liquide . . . . Janv. 1914
- **W. Sierpiński.** Sur les ensembles de points dans le plan . . . . Févr. 1914
- **J. Stock.** Zur Kenntnis der elektrischen Endosmose . . . . Févr. 1914
- **K. Żorawski.** Differentialinvarianten der Deformationen und Bewegungen von Medien . . . . Févr. 1914
- **W. Sierpiński.** Sur la théorie des fonctions non dérivables . . . Mars 1914
- **A. Hoborski.** Eine Resolvente der Kugelwellengleichung . . . . Mars 1914
- **W. Sierpiński.** Un théorème sur les fonctions dérivées . . . . . Avril 1914
- **J. Leśkiewicz, L. Marchlewski.** Bestandteile v. Datisca Cannabina Avril 1914
- **K. Żorawski.** Bewegungen kontinuierlicher Medien . . . . Avril 1914
- **M. Wagner.** Absorption des Lichtes in Pflanzenblättern . . . . Mai 1914
- **K. Dziewoński, Z. Leyko.** Umwandlung des Acenaphthylens . . Mai 1914
- **St. Dąbrowski.** Sur le dosage de la thiourochrome . . . . Juin 1914
- **Z. Klemensiewicz.** Sur une théorie cinétique des réactions chimiques Juin 1914
- **H. Piwnikiewicz.** Luminesz?nz u. Ionisation des Quecksilberdampfes Juin 1914
- **L. Natanson.** Theory of Reflection of Light . . . . Juin 1914
- **A. Joscht.** Löslichkeit des Antrachinon . . . . Juill. 1914
- **W. St. Leśniański.** Phenonaphthacridonchinon u. Chinacridonchinon Juill. 1914
- **L. Godeaux.** Surfaces algébriques de diviseur supérieur à l'unité . Juill. 1914
- **J. Dunin-Borkowski.** Methode z. Bestimmung d. Polarisation Oct.—Déc. 1914
- **J. Dunin-Borkowski.** Leitfähigkeit von Elektrolyten . . . Oct.—Déc. 1914
- **K. Dziewoński, C. Paschalski.** Z. Kenntnis der Heptacyklene Oct.—Déc. 1914
- **J. Doliński, K. Dziewoński.** Über Biacenaphthyliden . . . Oct.—Déc. 1914
- **K. Kling.** Löslichkeit von Chlormethyl . . . . Janv.—Mars 1915
- **K. Dziewoński, J. Podgórska.** Abbau d. Dekacyklens, II Janv.—Mars 1915
- **Wł. Pawlica.** Gedrit in der Tatra . . . . Janv.—Mars 1915
- **W. Jacek.** Studien über die Löslichkeit einiger festen Körper Janv.—Mars 1915
- **J. Doliński, K. Dziewoński.** Über Biacenaphthyliden, II . Avril—Mai 1915
- **W. Pawlica.** Nördliche kristallinische Insel in der Tatra . Avril—Mai 1915
- **K. Żorawski.** Differentialinvarianten der Flächenisometrie Avril—Mai 1915

Avis.

Le *«Bulletin International»* de l'Académie des Sciences de Cracovie (Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles) paraît en deux séries: la première (*A*) est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série (*B*) contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques. Les abonnements sont annuels et partent de janvier. Prix pour un an (dix numéros): Série *A*... 8 K; Série *B*... 10 K.

Les livraisons du *«Bulletin International»* se vendent aussi séparément.

Adresser les demandes à la Librairie «Spólka Wydawnicza Polska» Rynek Gł., Cracovie (Autriche).